

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

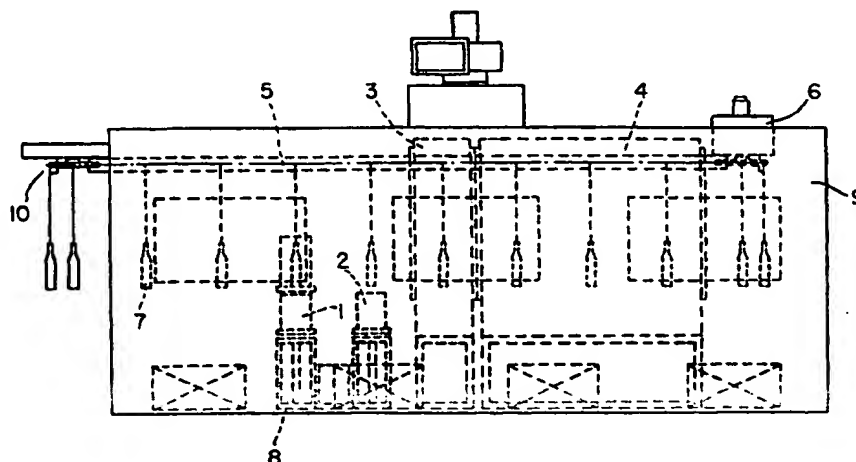
THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) 国際特許分類6 C09D 183/07, 183/02, C03C 17/30	A1	(11) 国際公開番号 WO98/51752 (43) 国際公開日 1998年11月19日(19.11.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01018 (22) 国際出願日 1998年3月11日(11.03.98) (30) 優先権データ 特願平9/122445 1997年5月13日(13.05.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 麒麟麦酒株式会社 (KIRIN BEER KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒104-8288 東京都中央区新川二丁目10番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 クリーン・ジャパン・センター (THE CLEAN JAPAN CENTER FOUNDATION)[JP/JP] 〒105-0001 東京都港区虎ノ門三丁目6番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 林 和孝(HAYASHI, Kazutaka)[JP/JP] 金 南憲(KIM, Nam-Heun)[KR/JP] 白倉 昌(SHIRAKURA, Akira)[JP/JP] 〒104-8288 東京都中央区新川二丁目10番1号 麒麟麦酒株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: COATING MATERIAL FOR FORMING VITREOUS COATING FILM, METHOD OF COATING WITH THE SAME, AND COATER

(54) 発明の名称 ガラス質被膜形成コーティング剤、ならびにそれを用いたコーティング方法およびコーティング装置



(57) Abstract

The invention relates to a coating material for forming a vitreous coating film, characterized by comprising compounds represented by the following general formulae (1) to (3): $R^1_p Si(OR^2)_{4-p}$ (1), $R^2 (OSi(OR^2)_2)_q OR^2$ (2), $M(OR^3)_r$ (3) wherein R^1 is a polymerizable organic group; R^2 is an alkyl having up to four carbon atoms; R^3 is an alkyl having up to six carbon atoms; p is an integer of 1 to 3; q is an integer of 1 to 10; M is a metal ion having a valence of 3 or 4; and r is an integer of 3 or 4 according to the valence of M, provided when each compound contains more than one group of R^1 , R^2 , or R^3 , then these may be the same or different. This material forms a vitreous coating film which has sufficient flexibility, is excellent in the control of film thickness in a region of the order of micrometer, and rapidly cures to give a cured film having high adhesion to the substrate and excellent resistance to organic solvents. The invention also relates to a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3.H ✓
5T
Translation

09/423606

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

1772

17x1

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 114740-445	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP98/01018	International filing date (day/month/year) 11 March 1998 (11.03.1998)	Priority date (day/month/year) 13 May 1997 (13.05.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 183/07, 183/02, C03C 17/30		
Applicant KIRIN BEER KABUSHIKI KAISHA		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	<p>RECEIVED 11 MAR 1999 TC 1700 MAIL ROOM</p>

Date of submission of the demand 20 November 1998 (20.11.1998)	Date of completion of this report 11 March 1999 (11.03.1999)
Name and mailing address of the IPEA/JP Japanese Patent Office, 4-3 Kasumigaseki 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan Facsimile No.	Authorized officer Telephone No. (81-3) 3581 1101

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP98/01018

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP98/01018

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The coating material for forming a vitreous coating film, and a coating method and apparatus by use of it described in claims 1-21 are neither described in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

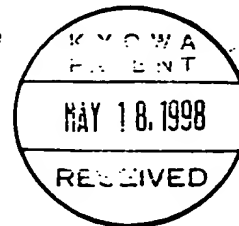
NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SATO, Kazuo
Kyowa Patent & Law Office
Fuji Building, Room 323
2-3, Marunouchi 3-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 100-0005
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 11 May 1998 (11.05.98)		
Applicant's or agent's file reference 114740-445		
IMPORTANT NOTIFICATION		
International application No. PCT/JP98/01018	International filing date (day/month/year) 11 March 1998 (11.03.98)	Priority date (day/month/year) 13 May 1997 (13.05.97)
Applicant KIRIN BEER KABUSHIKI KAISHA et al		

The applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to the following application(s):

<u>Priority application No.:</u>	<u>Priority date:</u>	<u>Priority country:</u>	<u>Date of receipt of priority document:</u>
9/122445	13 May 1997 (13.05.97)	JP	01 May 1998 (01.05.98)

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Sean Taylor <i>SA Taylor</i></p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

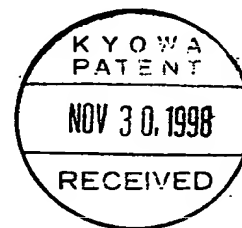
NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SATO, Kazuo
Kyowa Patent & Law Office
Fuji Building, Room 323
2-3, Marunouchi 3-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 100-0005
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 19 November 1998 (19.11.98)		
Applicant's or agent's file reference 114740-445		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP98/01018	International filing date (day/month/year) 11 March 1998 (11.03.98)	
		Priority date (day/month/year) 13 May 1997 (13.05.97)
Applicant KIRIN BEER KABUSHIKI KAISHA et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU,CA,EP,JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
None

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 19 November 1998 (19.11.98) under No. WO 98/51752

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C09D183/07, 183/02, C03C17/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C09D183/07, 183/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-242432, A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), September 2, 1994 (02. 09. 94), Claims (Family: none)	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
May 8, 1998 (08. 05. 98)

Date of mailing of the international search report
May 19, 1998 (19. 05. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

E P



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 114740-445	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP98/01018	国際出願日 (日.月.年) 11.03.98	優先日 (日.月.年) 13.05.97
出願人(氏名又は名称) 麒麟麦酒株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。
2. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。
3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び/又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。
 - ☐ この国際出願と共に提出されたもの
 - ☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの
 - ☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない
 - ☐ この国際調査機関が書換えたもの
4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、
 第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C09D183/07, 183/02, C03C17/30		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C09D183/07, 183/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-242432, A (日産化学工業株式会社) 2. 9月. 1994 (02. 09. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-21
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
08. 05. 98	1995.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮坂 初 男 電話番号 03-3581-1101 内線 3459	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(PCT Rule 61.2)

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)
08 December 1998 (08.12.98)

International application No.
PCT/JP98/01018

Applicant's or agent's file reference
114740-445

International filing date (day/month/year)
11 March 1998 (11.03.98)

Priority date (day/month/year)
13 May 1997 (13.05.97)

Applicant

HAYASHI, Kazutaka et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
20 November 1998 (20.11.98)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

K. Takeda

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告


(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 26 MAR 1999

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 114740-445	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 98/01018	国際出願日 (日.月.年) 11.03.98	優先日 (日.月.年) 13.05.97
国際特許分類(IPC) Int. Cl. ⁸ C09D183/07, 183/02, C03C17/30		
出願人(氏名又は名称) 麒麟麦酒株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - II ☐ 優先権
 - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - IV ☐ 発明の単一性の欠如
 - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - VI ☐ ある種の引用文献
 - VII ☐ 国際出願の不備
 - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 20.11.98	国際予備審査報告を作成した日 11.03.99	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 宮坂初男 	4 J 7729
電話番号 03-3581-1101 内線 3459		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解 ー

新規性 (N)	請求の範囲	1-21	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-21	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-21	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1-21に記載されたガラス質被膜形成コーティング剤、ならびにそれを用いたコーティング方法およびコーティング装置は国際調査報告に列記されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

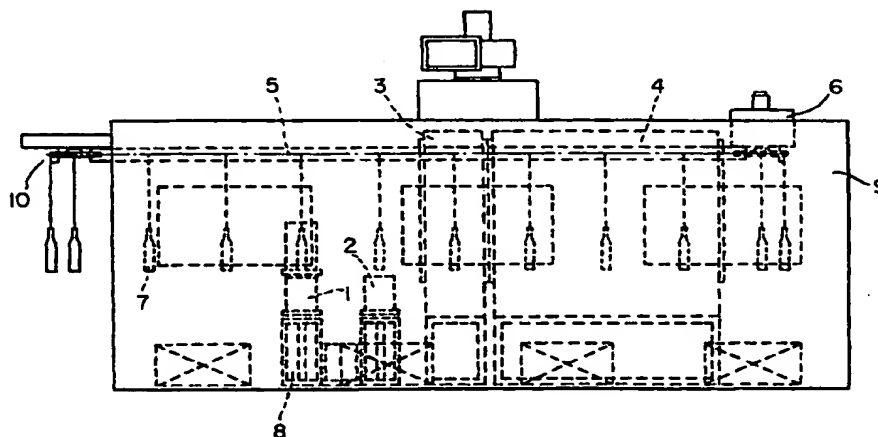
THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) 国際特許分類6 C09D 183/07, 183/02, C03C 17/30	A1	(11) 国際公開番号 WO98/51752 (43) 国際公開日 1998年11月19日(19.11.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01018 (22) 国際出願日 1998年3月11日(11.03.98) (30) 優先権データ 特願平9/122445 1997年5月13日(13.05.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 麒麟麦酒株式会社 (KIRIN BEER KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒104-8288 東京都中央区新川二丁目10番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 クリーン・ジャパン・センター (THE CLEAN JAPAN CENTER FOUNDATION)[JP/JP] 〒105-0001 東京都港区虎ノ門三丁目6番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 林 和孝(HAYASHI, Kazutaka)[JP/JP] 金 南憲(KIM, Nam-Heun)[KR/JP] 白倉 昌(SHIRAKURA, Akira)[JP/JP] 〒104-8288 東京都中央区新川二丁目10番1号 麒麟麦酒株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: COATING MATERIAL FOR FORMING VITREOUS COATING FILM, METHOD OF COATING WITH THE SAME, AND COATER

(54)発明の名称 ガラス質被膜形成コーティング剤、ならびにそれを用いたコーティング方法およびコーティング装置

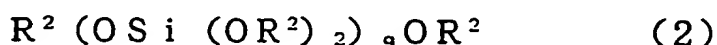


(57) Abstract

The invention relates to a coating material for forming a vitreous coating film, characterized by comprising compounds represented by the following general formulae (1) to (3): $R^1_p Si(OR^2)_{4-p}$ (1), $R^2(OSi(OR^2)_2)_q OR^2$ (2), $M(OR^3)_r$ (3) wherein R^1 is a polymerizable organic group; R^2 is an alkyl having up to four carbon atoms; R^3 is an alkyl having up to six carbon atoms; p is an integer of 1 to 3; q is an integer of 1 to 10; M is a metal ion having a valence of 3 or 4; and r is an integer of 3 or 4 according to the valence of M , provided when each compound contains more than one group of R^1 , R^2 , or R^3 , then these may be the same or different. This material forms a vitreous coating film which has sufficient flexibility, is excellent in the control of film thickness in a region of the order of micrometer, and rapidly cures to give a cured film having high adhesion to the substrate and excellent resistance to organic solvents. The invention also relates to a coating method using said material and to a coater.

(57)要約

下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなることを特徴とするガラス質被膜を形成するコーティング剤、ならびにそれを用いたコーティング方法およびコーティング装置。



式中、 R^1 は重合性有機基であり、 R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、 R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、 p は1～3の整数であり、 q は1～10の整数であり、 M は3価または4価の金属イオンであり、 r は M の価数に応じて3または4の整数であり、各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なってもよい。

本発明により、十分なフレキシビリティを有し、ミクロンオーダー領域の膜厚の制御に優れ、かつ迅速に硬化するガラス質被膜を形成し、硬化後の被膜が基材との接着性が高く、優れた耐有機溶媒性を有するガラス質被膜形成コーティング剤と、それを用いたガラス質被膜のコーティング方法およびコーティング装置が提供される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン

FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ

LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア

SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャド
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィエトナム
YU ユーゴスラヴィア
ZW ジンバブエ

明 細 書

ガラス質被膜形成コーティング剤、ならびにそれを用いた
コーティング方法およびコーティング装置

産業上の利用分野

本発明は、基材上にガラス質の被膜を形成するコーティング剤、およびそれを用いたコーティング方法、ならびにコーティング剤で被覆したコーティング済ビンに関するものである。

また、本発明は基材上にガラス質の被膜を形成させるコーティング装置にも関するものである。

発明の背景

従来より、ガラスの作製方法の一つに、シリコンアルコキシドなどの金属の有機または無機化合物の溶液を出発原料として、溶液中において化合物の加水分解および縮重合反応を進行させることによって、溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が分散したゾルとし、さらに反応を進行させて、ゲル状態とし、これを乾燥して、多孔質ゲルとし、このゲルを加熱することによりガラスまたはセラミックスを作製するゾルーゲル法といわれる方法が知られており、基材に付加価値を持たせて機能性ガラス、例えば反射防止膜やブラウン管用カラーフィルターを作製する方法として知られている。

このゾルーゲル法を用いて、ガラスビンなどの物体へ着色コーティングを行う方法は、既に、特開平５－１７８６２３号公報に色素微粒子をゾルーゲル法によりシリカゲル膜中へ分散させることにより、着色フィルターを作製する方法が開示されているが、この方法では、着色膜がシリカゲルであるところより、乾燥時

のクラックの発生といった理由により数ミクロンのオーダーの膜厚を持つ膜を製作することが困難であるために、濃い着色のためには有機色素微粒子の濃度を非常に高くする必要があるという問題点があるようである。

また、J. Non-cryst. Solid, 100, 490(1988) には、有機化合物を直接無機成分に結合させた、有機と無機のコンポジットが開示されているが、焼成温度が650℃と高く、基材としての成形ガラス製品を再びこの温度まで上昇させることは経済的に好ましくなく、より低温かつ短時間で硬化させることのできるものが望まれる。

また、特開平2-137737号公報開示のものは、有機無機ハイブリッドガラスの製造を目的としており、低温で硬化する有機無機ハイブリッドガラスの作製法が開示されているが、有機性の高い有機シロキサンを用いるため、ガラス表面との親和性が低いと思われる。

さらに、特開平7-315849号公報記載のものにも、有機ケイ素化合物が用いられているが、この有機化合物の有機基の主成分はフェニル基であり、この有機ケイ素化合物由来の塗膜耐摩耗性には優れているものの迅速な硬化は期待しがたい。

さらに、Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 180, 767 (1990)、および同Vol. 180, 995 (1990) には、紫外線を用いて硬化する有機無機ハイブリッド材料が報告されているが、有機色素微粒子を用いた着色膜を実現するために必要な微粒子の分散性に関しては報告されていない。

また、公表特許平4-501694号公報には、有機材料着色層により被覆されたガラス容器が記載されている。しかし、この着色層は有機材料からなるものであり、かつ膜厚が10 μ m以上もあるために、再資源化が難しく、破碎してカレットとした場合も低品質のものしか得られない。

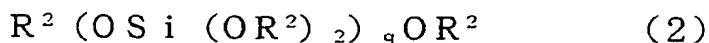
そこで、従来より、ミクロンオーダー領域の膜厚の制御に優れ、有機顔料の分

散性が高く、低温で硬化し、かつ迅速な硬化性と高いガラスへの接着性を有するとともに再資源化が容易な着色有機無機ハイブリッド材料と、それを用いたガラス質被膜のコーティング方法が求められていた。

発明の概要

<要旨>

本発明のガラス質被膜を形成するコーティング剤は、下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなること、を特徴とするものである。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

p は1～3の整数であり、

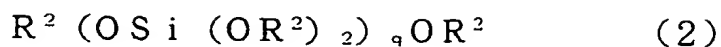
q は1～10の整数であり、

M は3価または4価の金属イオンであり、

r は M の価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なってもよい。

また、本発明のガラス質被膜のコーティング方法は、下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなることを特徴とするコーティング剤を基材にコーティングしたあと、光照射および(または)加熱処理すること、を特徴とするものである。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

p は1～3の整数であり、

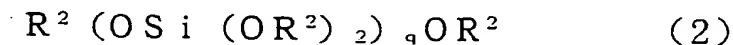
q は1～10の整数であり、

M は3価または4価の金属イオンであり、

r は M の価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なっているもよい。

また、本発明のコーティング済ビンは、基材であるビンを下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなるコーティング剤でコーティングしたあと、光照射および(または)加熱処理することにより製造されたこと、を特徴とするものである。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

p は1～3の整数であり、

q は 1 ～ 10 の整数であり、

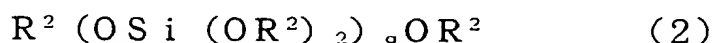
M は 3 価または 4 価の金属イオンであり、

r は M の価数に応じて 3 または 4 の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なっているもよい。

さらに、本発明のガラス質被膜コーティング装置は、下記の各装置を具備してなること、を特徴とするものである。

(a) 下記一般式 (1) ～ (3) で表される化合物を含んでなるコーティング剤を基材に塗布するコーティング剤塗布装置、



(式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数 4 以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数 6 以下のアルキル基であり、

p は 1 ～ 3 の整数であり、

q は 1 ～ 10 の整数であり、

M は 3 価または 4 価の金属イオンであり、

r は M の価数に応じて 3 または 4 の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なっているもよい。)、

および

(b) 基材上に塗布されたコーティング剤に光照射し、および (または) コーティング剤を加熱するコーティング硬化装置。

<効果>

本発明のコーティング剤は、十分なフレキシビリティを有し、ミクロンオーダー領域の膜厚の制御に優れ、有機顔料を配合する場合に有機顔料の分散性が高く、低温で硬化し、かつ迅速に硬化するガラス質被膜を形成するものである。

また、その硬化後の被膜は、基材との接着性が高く、優れた耐有機溶媒性を有するものである。

図面の簡単な説明

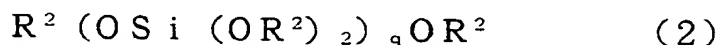
図1は、本発明によるガラス質被膜コーティング装置の例を示す立面図であり、
図2は、本発明によるガラス質被膜コーティング装置の例を示す平面図であり、
図3Aおよび3Bは、本発明によるガラス質被膜コーティング装置におけるガラスビン搬送装置の例を示す機構図であり、

図4A、4B、5A、および5Bは、本発明によるガラス質被膜コーティング装置に用いることができる余剰液吸収装置を示す機構図である。

発明の具体的な説明

<ガラス質被膜形成成分>

本発明のコーティング剤は、下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなるものである。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

pは1～3の整数であり、

qは1～10の整数であり、

Mは3価または4価の金属イオンであり、

rはMの価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なっているもよい。

一般式(1)で表される化合物は、重合性有機基 R^1 を有するアルコキシシラン化合物である。重合性有機基とは、不飽和性二重結合または開環性環状基を有し、それらが開裂して付加を繰り返す性質を有する有機基、および重付加反応を繰り返す有機基である。このような重合性有機基の例としては、重合性不飽和二重結合を有する基として、ビニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、開環性環状基として、環状エーテル基、特に環状モノエーテル基、ラクトン基、ラクタム基、酸無水物基、イソシアネート基（および水酸基）、およびその他が挙げられる。これらの中で、ビニル基、または γ -メタクリロキシプロピル基が好ましい。

このような化合物において、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、または γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。また、これらのうち複数のものを組み合わせて使用してもよい。

一般式(2)で表されるアルコキシシラン化合物は、一般式(1)の化合物と相まって、マトリックス材料を基材表面と親和させる効果を有するものである。

このような化合物としては、一般式(2)を有する化合物であれば任意のものをを用いることができるが、テトラメトキシシラン、またはテトラエトキシシランが特に好ましい。しかし、安全衛生上から、これらのモノマーが使用困難である場合、重合シリケート、具体的にはエチルシリケート40、またはメチルシリケ

ート51（いずれも商品名：三菱化成社製）、が使用できる。

一般式（3）で表される化合物は、マトリックス材料により形成される被膜の硬度を向上させる働き、硬化反応を促進する働き、およびガラス質被膜に耐アルカリ性を付与する働きを有するものである。

一般式（3）中の金属イオンは、一般的には3価または4価のものが用いられるが、特にTi、Zr、またはAlが好ましい。

また、一般式（1）～（3）における R^2 または R^3 は、炭素数があまり多いと、硬化後のマトリックス中に不純物として残りやすくなったり、硬化後のコーティング膜の耐有機溶媒性が劣化したりするため、通常は、 R^2 においては炭素数が2以下、 R^3 においては炭素数が4以下である。

これらの化合物は、任意の方法で混合されてマトリックス材料とされる。通常は、化合物が液体であればそのまま、化合物が固体であればその化合物を適当な溶媒に溶解または分散させて、必要に応じて任意の添加剤を加えた後、混合することによりマトリックス材料を得る。また、これらの化合物を配合した後に適当な溶媒に溶解または分散させてもよい。このとき用いる溶媒は、用いる化合物の種類、顔料の種類、または分散条件により選択されるが、一般的には、エタノール、プロパノール、ブタノール、およびその他である。ここで、顔料分散性の点からブタノールが好ましく、またガラス質被膜をフロスト調にする場合（詳細後記）にはエタノールが好ましい。

これらの化合物（1）～（3）の配合の割合は、任意であるが、一般的には下記の割合で配合される。

化合物（1） 40～80モル％、

化合物（2） 10～30モル％、

化合物（3） 5～50モル％

さらに、化合物（1）～（3）は下記の割合で配合されることが好ましい。

化合物（１） ６５～７５モル％、

化合物（２） １５～２５モル％、

化合物（３） ５～２０モル％

これらの化合物の混合割合が、上記の範囲を超えると、コーティング剤の粘度が高くなりすぎたり、基材との接着性が不十分になったり、コーティング剤により形成される被膜の硬度が不十分になることがある。

<重合開始剤>

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤は、重合開始剤をさらに含むことが好ましい。

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤は、前記のマトリックス材料を含んでなり、その有機成分が重合することによって被膜がシロキサン結合のみからなる場合よりも硬度の高い被膜がより迅速に得られる。ここで、重合開始剤は、マトリックス材料の重合を高効率かつ均一にする。

本発明において、重合開始剤は所与の重合性有機基の重合機構に対応し、本発明の効果を損なわないものであれば任意のもの、例えば光重合開始剤、ラジカル重合開始剤、熱重合開始剤、およびその他、を用いることができるが、光重合開始剤が好ましい。具体的には、ベンゾフェノン、１-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、過酸化ベンゾイル、アゾイソブチロニトリル、およびその他が挙げられる。

<着色剤および分散剤>

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤は、マトリックス材料により形成される被膜に着色するための着色剤として、顔料または染料を含むことができる。

用いることができる顔料は、前記マトリックス材料に分散可能であって、かつ被膜を硬化させるときの熱処理で実質的に分解しないものであれば任意のものをを用いることができる。このような顔料としては、フタロシアニン系、アゾ系、ア

ントラキノ系、スレン系、キナクロドン系、ペリレン系、ペノリン系、ジオキサジン系、チオイソジゴ系、イソインドリノン系、スレン系およびその他があるが、スレン系またはキナクロドン系の顔料が好ましい。また、必要に応じて複数の種類の顔料を組み合わせ用いてもよい。このような顔料のなかで、フタロシアニン系顔料、特に、フタロシアニン銅（フタロシアニンブルー）、またはフタロシアニングリーン、が好ましい。

これらの顔料を用いる場合、顔料の分散安定性を向上させるために分散剤を併用することが好ましい。このような分散剤としては、カルボン酸型高分子系のもの、具体的にはAntigel（商品名、Schwegmann Additives社製）、フッ素化アルキルエステル系のもの、具体的にはBM1000（商品名、Schwegmann Additives社製）、高分子量変成ポリエステル・ブチルアセテート系のもの、具体的にはSW8080（商品名、Schwegmann Additives社製）、およびその他が挙げられるが、カルボン酸型高分子系のものが好ましい。

これらの顔料および分散剤を用いる場合には、一般的に溶媒に溶解または分散させて、前記のマトリックス材料に添加し、分散機などを用いてマトリックス材料中に分散させる。また、必要に応じて、顔料および分散剤を溶媒に溶解または分散させたものを、マトリックス材料を構成するいずれかの化合物に混合、または分散しておいてもよい。分散機には、任意のものを用いることができるが、例えば、ポットミル、ボールミル、サンドミル、超音波分散機、ホモジナイザー、およびその他が挙げられる。

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤に顔料を分散させるとき、前記マトリックス材料を作製してから顔料を分散させるまでの経過時間で、その分散性が変化することがある。また、マトリックス材料作製から顔料分散までの時間を変化させることにより、顔料の分散性に差が生じるが、分散安定性に関しては経時変化はほとんどない。従って、必要に応じて、マトリックス材料作製から顔料分

散までの時間を制御することで、分散性を制御することができる。

また顔料のかわりに染料を用いることもできて、例えばスチルベンアゾ、アゾ、ケトイミン、アクリジン、チアジン、およびその他の染料を用いることができる。このような染料を用いる場合には分散剤は必要とされない。

これらの顔料、染料、または分散剤を、用いる場合には、金属元素を含まないものを用いるのが好ましい。これは、本発明のガラス質被膜形成コーティング剤を、ガラス基材、例えばガラスビン、に施した場合、ガラスのリサイクルにおいて問題となりにくく、有利であるからである。従って、上記以外の無機顔料、たとえば鉛系顔料、クロム系顔料、およびその他、あるいは金属イオンを含有する有機色素、例えばフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、およびその他、も用いることができるが、その場合には、ガラスのリサイクルを考える場合には特別の処理が必要となることがある。

<摩擦抵抗低減剤>

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤は、マトリックス材料により形成される被膜の摩擦抵抗、特に滑り摩擦、を低減させるための摩擦抵抗低減剤を含むことができる。このような摩擦抵抗低減剤は、被膜に配合され、被膜が硬化した後に、表面を平滑にする、被膜硬度を適当に調整する、およびその他の効果により、被膜表面の滑り摩擦抵抗係数を低減するものである。

したがって、このような摩擦抵抗低減剤を本発明のガラス質被膜形成コーティング剤に配合して基材を被覆すると、被膜がその他の物質と接触したときに被膜表面の擦り傷の発生量を低減させることができる。

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤に用いることができる摩擦抵抗低減剤は、本発明の効果を損なわないものであれば任意のものを用いることができるが、例えば変性ポリシロキサン系のもの、より具体的にはS 1 3 0（製品名、独国D e f r a社製）、が挙げられる。

<重合性モノマー>

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤は、マトリックス材料を改質するために重合性有機モノマーをさらに含むことができる。

本発明のコーティング剤に重合性有機モノマーを添加することにより、コーティング剤にあらかじめ含まれている重合性有機基と追加された重合性有機モノマーが結合し、被膜の性質がより有機性となり、表面性状および基材との接着性を変化させることが可能となる。

用いる重合性有機モノマーは、前記した化合物(1)中の重合性有機基と化学的に重合可能である官能基を有しているもので、本発明の効果を損なわないものであれば任意のものを用いることができるが、不飽和二重結合を有する化合物、具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、およびその他が挙げられる。これらのうち、メタクリル酸メチルが好ましい。

<コーティング剤>

本発明のコーティング剤は、前記化合物(1)～(3)を含んでなり、必要に応じて、重合開始剤、顔料、染料、分散剤、摩擦抵抗低減剤、重合性有機モノマー、または溶媒を含んでなるものである。

これらの各成分の配合割合は、コーティング剤の構成成分、用途、およびその他により変化するが、一般には、マトリックス材料、すなわち前記化合物(1)～(3)、の合計重量を基準にして、重合開始剤は0.1部以下、好ましくは0.001～0.02部、顔料または染料は0.15部以下、好ましくは0.02～0.5部、分散剤は0.15部、好ましくは0.01～0.08部、摩擦抵抗低減剤は0.2部以下、好ましくは0.01～0.1部、重合性有機モノマーは0.1～1部、好ましくは0.2～0.8部、溶媒は、0.5部～100部、好ましくは3～20部、である。

本発明のコーティング剤は、通常のシリカゲル膜のコーティングでは実現が困

難であった厚さ2～5 μm 程度の膜を1回のコーティングにより、クラックなどの欠陥を生じることなく形成させることができる。この理由は、マトリックス材料の成分である化合物(1)の重合性有機基が、加熱過程の膜の収縮に伴う応力緩和の効果を持つためと考えられる。

本発明のコーティング剤は、前記の化合物(1)～(3)、重合開始剤、摩擦抵抗低減剤、重合性有機モノマー、顔料、染料または分散剤の他に、本発明の効果を損なわないものであれば、任意の添加剤を含んでもよい。このような添加剤の例としては、希釈剤、粘性改良剤、マット剤、平滑剤、およびその他が挙げられる。

<コーティング方法>

本発明は、前記のコーティング剤を基材上に塗布して、被膜を形成させる方法にも関するものである。

本発明のコーティング剤を塗布する基材の材質は、硬化工程において変性しないものであれば任意のものをを用いることができ、具体的にはガラス、プラスチック、セラミックス、金属、およびその他が挙げられる。これらの中でガラスが特に好ましく、例えば透明なガラス基材に着色をする場合に本発明の方法が有効である。また、コーティング剤を塗布する基材の形態も任意であり、板状、棒状、粒状、ビン状、箱状、およびその他の形態のものをを用いることができる。これらの中で、特にビン状の基材に本発明のコーティング剤を用いることで、包装外観の改良をすることができて好ましい。

本発明のガラス質被膜のコーティング方法は、まず前記の基材上に前記のコーティング材料を塗布する工程を含む。

基材上にコーティング剤を塗布する方法は、任意であるが、塗布される基材の形状などにより、ディップ塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、およびその他の方法が用いることができる。

また、塗布終了後に、被膜を乾燥させる前に、例えばブローアールを用いて、被膜に空気を吹き付けて乾燥を促進することができる。このとき、コーティング剤の溶媒として親水性の高いものを用いると被膜表面をフロスト調にすることができる（詳細後記）。また、塗布終了後の被膜を水蒸気雰囲気下におくことで被膜の硬化反応を調整してフロスト状外観を得ることもできる。

次に、塗布された被膜を、光照射および（または）加熱により硬化させる。

加熱は、任意の方法で行われるが、例えば電気炉や空気加熱炉、により行われるのが普通である。本発明のコーティング剤は、用いる基材の性質にも依存するが、通常、60～300℃、好ましくは120～200℃の温度で加熱することにより1時間以内に十分な硬化被膜を形成する。

また、マトリックス材料が光重合性有機基を含む化合物を含み、および（または）コーティング剤が光重合開始剤を含む場合、光を照射することで重合反応を起こさせて硬化させることもできる。照射する光は、通常、可視光または紫外光であるが、紫外光であることが好ましい。また、これらの光の光源は任意であるが、水銀ランプ、キセノン放電管、水素放電管、ブラックライトランプ、各種のレーザー光源、およびその他が挙げられる。

光照射と加熱処理は、それぞれ一方のみでも被膜を硬化させることが可能であるが、熱処理時間の短縮と、より高い硬度を発現させるという点からその両方を組み合わせることが好ましい。

硬化後のガラス質被膜は、通常、徐冷されてガラス質被膜コーティングが完了する。加熱または冷却の温度パターンは特に限定されないが、基材およびガラス質被膜が故障を生じない範囲で温度変化させるのが普通である。

<コーティング済ガラスビン>

本発明は、前記のガラス質被膜形成コーティング剤が、前記のコーティング方法で塗布されたコーティング済ガラスビンにも関するものである。

本発明のコーティング済ガラスビンは、前記のガラス質被膜形成コーティング剤をガラスビンの表面、好ましくは外側表面、に塗布し、硬化させたものであって、硬化後のガラス質被膜の厚さが一般に1～5 μm のものである。

基材となるガラスビンのガラスの種類は任意であるが、例えばソーダ石灰ガラス、ケイ酸ガラス、ケイ酸アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、鉛ガラス、およびその他を用いることができる。

このガラス質被膜は、前記したように有機無機ハイブリッド材料であり、着色剤として有機物だけを用いていれば、有機着色剤、分散剤、およびその他を包含する有機材料と、ケイ素化合物とからなるものである。このため、このコーティング済ガラスビンを経再溶融すると、ガラスビン表面のガラス質被膜はガラスの成分である二酸化ケイ素と、有機物に由来する二酸化炭素および水とに変化する。そして溶融時の熱によって、二酸化炭素および水は系外に除去されるために、溶融後の融体はガラスだけを溶融したものと同様に扱うことができる。

また、従来のプラスチックなどをコーティングしたビンを経カレットとした場合、一般のカレット品質を維持することは困難であった。これに対して、本発明のコーティング済ガラスビンを経破碎してカレットとした場合、そのカレット品質は定められたカレット品質を満足するものである。このため、使用後に回収された本発明のコーティング済ガラスビンは、ガラスビン用原料カレットとして使用可能である。

このように、本発明のコーティング済ガラスビンは、無着色であるか、着色剤に有機着色剤だけを用いている場合には、回収される際に無色ガラスビンと分別する必要がなく、ガラスのリサイクル効率を向上させることができるものである。

<フロスト調ガラスビン>

本発明のコーティング済ガラスビンにおいて、そのガラス質被膜を経フロスト調に形成させることができる。

このためには、ガラス質被膜形成コーティング剤を基材に塗布した後、硬化させる前に、コーティング層の溶媒を除去して、層の内部で相分離を起こさせればよい。その結果、被膜表面に数 μm オーダーの網目構造が出現する。相分離が発生した場合には、コーティング剤の濃度が両相間で大きく異なるために、乾燥が完結した時点で被膜表面に凹凸が生じる。この結果、ガラス質被膜がフロスト状の外観を呈する。

このような相分離の起こり易さは、溶媒除去の程度、および溶媒の種類に依存する。

溶媒除去の程度は、種々の条件で決まるが、フロスト調の外観を有するガラス質被膜を形成させるには、送風機で空気を吹き付けたり、コーティング剤が塗布された基材を減圧条件下におくことにより溶媒を除去することが好ましい。加熱による溶媒除去も可能であるが、この場合には硬化反応が進む前に溶媒が除去される条件におくべきである。なお、吹き付ける空気、または溶媒除去時の雰囲気湿度および温度を調整することでフロスト状構造を調整することも可能である。このような方法で、コーティング層内部を相分離させる。

また、溶媒は親水性の高い溶媒が好ましく、メタノールまたはエタノールがよりに好ましく、安全性の面からエタノールが最も好ましい。

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤は、有機物と無機物の間間的な性格を有するものである。そのため、溶媒中への溶解度はモノマーの重合度によって変化する。例えば、比較的親水性の低い溶媒、例えば1-ブタノール、およびその他、に対しては、コーティング剤が有機性を帯びているために溶解度が高く、そのために乾燥段階で溶媒が減少しても相分離を生じにくい。一方、比較的親水性の高い溶媒、例えばメタノール、エタノール、およびその他、を用いた場合、乾燥段階において溶媒量が減少すると、コーティング剤の濃度が溶解度を上回るために相分離が発生しやすい。

このように、硬化前のコーティング層の溶媒を除去し、相分離を起こさせることで硬化後にフロスト調の外観を得ることができる。なお、相分離により生じる凹凸構造は、引き続いて硬化することにより保持される。相分離後、迅速に硬化させないと凹凸構造が平滑になる傾向があるので注意が必要である。

従来、フロスト状表面を有するガラスビンを製造するためには、フッ化水素酸によるエッチング法や、プラスチックなどの有機材料のコーティングを行っていたが、本発明のフロスト調ガラスビンはエッチングなどの処理が不要であり、また、前記したようにカレット化などによる再資源化に際して特別の配慮が不要である。

<コーティング済プラスチックビン>

本発明は、前記のガラス質被膜形成コーティング剤が、前記のコーティング方法で塗布されたコーティング済プラスチックビンにも関するものである。

本発明のコーティング済プラスチックビンは、前記のガラス質被膜形成コーティング剤をプラスチックビンの表面、好ましくは外側表面、に塗布し、硬化させたものであって、硬化後のガラス質被膜の厚さが一般に1～5 μm のものである。このガラス質被膜の成分は有機無機ハイブリッド材料であるため、膜に可撓性があり、プラスチックビンが変形した場合でも膜がビン本体から剥離しにくい性質を持っている。

一方、このガラス質被膜は主にシロキサン結合により結合しているため、使用後に回収した後、アルカリ性の洗浄液で洗浄することにより、被膜を完全に剥離させることができる。このため、透明のプラスチックボトルに対して、着色剤を含有するガラス質被膜形成コーティング剤を塗布してガラス質被膜を形成させた場合、プラスチックボトルを着色でき、さらにリサイクルしようとした場合には容易に着色被膜を除去することができる。このため、再資源化のために制限されているPETボトルなどへの着色も容易に行うことができる。

また、本発明のガラス質被膜形成コーティング剤によるガラス質被膜は無孔性であることから、これまで問題になることがあったプラスチック容器の欠点であるガスバリア性を向上させることができる。

本発明のプラスチックビンに使用できるプラスチックの種類は特に限定されないが、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、およびその他、が挙げられる。これらの中で、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

<ガラス質被膜コーティング装置>

本発明は、前記のガラス質被膜のコーティング方法を用いたガラス質被膜コーティング装置にも関するものである。

本発明のガラス質被膜コーティング装置は、下記の各装置を具備してなることを特徴とするものである。

(a) 前記のコーティング剤を基材に塗布するコーティング剤塗布装置、および

(b) 基材上に塗布されたコーティング剤に光照射し、および（または）コーティング剤を加熱するコーティング硬化装置。

本発明の装置は、まず、基材にコーティング剤の被膜を塗設するコーティング剤塗布装置を具備してなる。コーティング剤には、前記の本発明のコーティング剤が用いられる。

コーティング剤塗布装置は、塗布しようとする基材の形状に応じて、任意のものを用いることができる。具体的には、ディップ塗布装置、スプレー塗布装置、カーテン塗布装置、およびその他が挙げられる。例えば、基材としてガラスビンを用いる場合は、ディップ塗布装置が好ましい。

本発明の装置は、最終的に得られるガラス質被膜にフロスト状外観を与えるために、塗布終了後の被膜の乾燥を調整する装置をさらに具備することができる。

このような装置は、前記したフロスト調ガラスビンの項に記載した方法に対応して、塗布終了後の被膜乾燥を促進するための装置、例えばプロアー、送風機、その他、塗布終了後の被膜を調湿するための装置、例えば加湿器、およびその他、である。

本発明の装置は、基材上に塗設されたコーティング剤の塗膜を硬化させるコーティング硬化装置を具備してなる。

コーティング硬化装置は、光を照射して光重合反応を起こさせて塗膜を硬化させる光照射装置、または加熱により重合反応を起こさせて塗膜を硬化させる加熱装置、の一方または両方を組み合わせたものが用いられるが、これらの両方、すなわち、光照射装置と加熱装置を組み合わせたものが好ましい。

光照射装置としては、紫外線を照射するものが好ましい。具体的には、水銀ランプ、キセノン放電管、水素放電管、ブラックライトランプ、各種のレーザー光源、およびその他が挙げられる。

加熱装置には任意のものをを用いることができるが、通常、電気炉や空気加熱炉が用いられる。これらの加熱装置は、基材上に塗設されたコーティング剤の塗膜を60～300℃、好ましくは120～200℃、に加熱するのが好ましい。

本発明のガラス質被膜コーティング装置は、上記の2つの装置を具備してなるものであるが、必要に応じて、加熱後のコーティング剤塗膜を冷却するための装置、上記の装置間で、ガラスコーティングを施す基材を搬送する装置をさらに含んでなることができる。通常、上記の装置は高温雰囲気下におかれるため、これらの一連の装置が自動で制御されることが好ましい。

以下は、本発明のガラス質被膜コーティング装置の一実施態様を、図面を参照しながら説明するものである。

図1および図2は、本発明のガラス質被膜コーティング装置の一例を示すものである。

図に示された装置において、基材であるガラスビン7は、コーティング剤槽1および2、被膜硬化装置（紫外線照射による硬化装置3および加熱による硬化装置4）へ、搬送コンベヤー5により搬送される。これらの各部材は、装置フード9により覆われているが、搬送コンベヤー5の一部がテークアップ部10としてフード外に露出しており、この部分でガラスビン7がコンベヤー5に取り付けられ、また、コーティングが完了したガラスビンが取り外される。

コーティングが施される様子を、順を追って説明すると以下の通りである。

ガラスビン7は、テークアップ部10で、搬送コンベヤーに取り付けられる。取り付けられたガラスビン7は、コーティング剤槽1に搬送され、コーティング剤が塗布される。図に示したコーティング剤塗布装置1はディップ塗布装置である。

ディップ塗布装置は、図3Aおよび3Bに示すものである。コーティング剤槽1に到達したガラスビン7は、搬送コンベヤーにとりつけられたシリンダー20により斜めに持ち上げられる。持ち上げられたガラスビン7の下部から、コーティング剤槽1がリフター8により持ち上げられ、ガラスビン7がコーティング剤に浸漬される。浸漬されたガラスビンは、搬送コンベヤーに取り付けられたギア21に嵌合する動力（図示せず）により回転し、コーティング剤がガラスビン7に均一に塗布される。塗布完了後、コーティング剤槽は下降して、ガラスビン7は次の工程に搬送される。

ここでコーティング剤槽は、ひとつであってもよいが、図1および2に示したように、複数のコーティング剤槽を設けてもよい。このとき、それぞれのコーティング剤槽に含まれるコーティング剤は同一でもよく、異なってもよい。

また、このようなディップ装置においては、余剰のコーティング剤の液ダレにより被膜に同心円状の模様が生じることがある。このようなムラを抑制するために、吸収材、例えばスポンジ、により余剰のコーティング液を吸収させることが

できる。

このような機能を有する装置として、例えば図4 Aおよび4 Bに示すような余剰液吸収装置が挙げられる。

この装置では、コーティング液に浸漬したあとのビン7をスポンジ材4 1に押しつけることで余剰のコーティング剤を吸収させる。ここで、スポンジ材4 1にビン7を直接押しつけると、スポンジ材4 1が変形する。このためにビン7の底部に被膜の同心円状の模様が生じることがある。これを防ぐために、図4 Aの装置ではビン7とスポンジ材4 1との間に変形しにくい金網状材料4 2を使用して、スポンジ材4 1がビン7と直接接触しないようにしてある。また、この装置では金網状材料4 2は、吸収箱4 3に対して固定されていない。このために、ビン7の位置が塗布作業の進行に伴って変動しても、ビンの底部は金網状材料4 2に対して常に平行に保たれる。なお、ビン7は吸収材（または金網状材料）に接触している時も回転していることが好ましい。

なお、この余剰液吸収装置において、吸収箱4 3は余剰の液をビン7から所定時間吸収した後、後退するようになっている。これによって、ビン7の移動をスムーズに行うことができる。なお、図4 Aに示した装置では、さらに吸収体4 1を圧縮するための機構を具備している。

すなわち、吸収材4 1の背面には板4 4が取り付けられている。この板4 4は吸収箱4 3に対しては固定されていない。図4 Aの状態から吸収箱4 3を後退させたとき、吸収材4 1は板4 4を介して、固定されている絞り出し用シリンダー4 5により圧縮される。これによって余剰のコーティング剤が排出口4 6から回収される。吸収箱4 3が後退したときの状態は図4 Bに示すとおりである。

また、この余剰液吸収装置4 0と、塗布装置の関係は図5 Aおよび5 Bに示すとおりである。図5 Aで、ビン7はコーティング剤槽1中のコーティング剤に浸漬される。その後、コーティング剤槽1は下降し、ビン7はコーティング剤槽1

の上部に位置する（図5 B）。ここで余剰液吸収装置40が前進してビン7の底に接触して余剰のコーティング剤を吸収する。

コーティング剤の塗布が完了したガラスビン7は、コーティング硬化装置に搬送される。図において、ガラスビン7は、まず、紫外線照射装置3に搬送される。紫外線照射装置は、例えば低圧水銀ランプを備えており、これによりコーティング剤塗膜を硬化させるものである。

ガラスビンは、ついで加熱装置4に搬送される。加熱装置4は、遠赤外線ヒーターを備えるものであり、雰囲気気が約200℃に保たれている。ガラスビン7はこの装置による加熱によって十分に硬化される。

上記のコーティング硬化装置においても、ギア21などによりガラスビン7を回転させることが好ましく、これにより均一に硬化された塗膜を得ることができる。

塗膜が硬化されたガラスビン7は、さらにテークアップ部10まで搬送される間に空冷される。図に示した装置は、特別な冷却装置を有しないが、送風機などの積極的冷却装置を設けてもよい。

実施例

本発明を例にしたがって説明すると以下の通りである。なお、得られたガラス質被膜の評価は下記に示す試験により行った。

<耐有機溶媒性試験>

得られた被膜の耐有機溶媒性は、アセトンを含浸させた布で膜を擦り、膜に異常が生じるまでの回数により評価した。

<接着性試験>

膜と基板との接着性は、膜表面に2mm四方のマス目を25個刻み、セロファン粘着テープをその表面に貼り付け、剥離したときに、基板上に残ったマス目の

数で評価した。

<耐光性試験>

着色被膜の耐光性は、被膜を形成させたビンをサンシャインウェザオメーター中に設置し、カーボンアーク光を200時間照射した前後における吸光度の減少率によって評価した。具体的には、耐光性 ΔA_L は、可視領域において試料の吸光度が最高となる波長における吸光度を光照射の前後で測定し、光照射前の吸光度を A_{L0} 、照射後の吸光度を A_{L1} としたとき、下式により表される。

$$\Delta A_L = (1 - A_{L1} / A_{L0}) \times 100 \quad (\text{単位}\%)$$

なお、吸光度は日立製作所製U-4000型可視紫外分光光度計により測定した。

<耐水性試験および耐熱水性試験>

耐水性試験は、被膜を形成させたビンを室温の水に1カ月浸漬した前後での非吸光度の減少率で、耐熱水性試験は被膜を形成させたビンを90℃の水に20分間浸漬した前後での非吸光度の減少率で、評価した。具体的には、耐水性 ΔA_w は、可視領域において試料の吸光度が最高となる波長における吸光度を光照射の前後で測定し、水に浸漬する前の吸光度を A_{w0} 、水に浸漬した後の吸光度を A_{w1} としたとき、下式により表される。

$$\Delta A_w = (1 - A_{w1} / A_{w0}) \times 100 \quad (\text{単位}\%)$$

また、耐熱水製 ΔA_H も、同様に熱水に浸漬する前後の吸光度を A_{H0} および A_{H1} としたとき、下式にて表される。

$$\Delta A_H = (1 - A_{H1} / A_{H0}) \times 100 \quad (\text{単位}\%)$$

なお、吸光度は日立製作所製U-4000型可視紫外分光光度計により測定した。

<耐擦り傷性試験>

AGR社製ラインシュミレーターを、回転速度28rpm、邪魔板による減速

度が25%になるように設定した。このシュミレーターに、水道水を充填したコーティング済のビンを25個装填し、運転を行った。

運転開始後、1、2、または5分後に試料ビンを目視で観察して下記の5段階評価を行った。

- 0： 全く傷がない。
- 1： わずかに点状の傷が生成した。
- 2： 線状の傷が発生した。
- 3： 線状の傷が多数発生した。
- 4： 傷が全周にわたり発生した。

<内圧強度試験>

耐擦り傷性試験において、1、2、または5分間行ったコーティング済みビンおよびラインシュミレーターによる処理を行わなかったコーティング済ビンに対して、JIS S2302規格に則り、耐内圧試験を行った。試験は、段階加圧法・累進試験式で、ビンが破壊するまで行った。評価は、10個の試料ビンに対する試験結果の平均値（単位：kg/cm²）で行った。

<機械衝撃強度試験>

耐擦り傷性試験において、1、2、または5分間行ったコーティング済みビンおよびラインシュミレーターによる処理を行わなかったコーティング済ビンに対して、JIS S2303規格に則り、AGR社製インパクトテスターを用いて機械衝撃強度試験を行った。試験は、累進試験式で、ビンが破壊するまで行った。評価は、10個の試料ビンに対する試験結果の平均値（単位：kgf・cm）で行った。

実施例1

ビニルエトキシシラン4.7mlおよびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン4mlを8mlのエタノール中に溶解させた後、0.01mol/l濃度の塩酸水溶液を2.0ml添加し、室温において、1時間加水分解を行って、

溶液Aを得た。

次に、テトラメトキシシラン1.5 mlに、0.01 mol/l濃度の塩酸水溶液を0.36 ml添加し、室温で1時間加水分解させて、溶液Bを得た。

さらに、チタンテトライソプロポキシド1.9 mlと2-プロパノール1.9 mlを混合して溶液Cを得た。

上記の溶液AおよびBを混合し、5分間経過した後、溶液Cを滴下した。全量を滴下終了後、48時間攪拌を行い、ゾルを得た。これをVMSTゾル(I)と呼ぶ。

このVMSTゾル(I) 5.0 ml中に、銅フタロシアニン0.1 gと、Antigel (Schwegmann社製) 0.01 gを添加し、ポットミルを用いて3時間攪拌混合を行い、顔料分散VMST(I)ゾルを得た。この顔料分散VMSTゾル(I)は室温において60日間放置しておいたあとでもゲル化することがなかった。

顔料分散VMSTゾル(I)を、ガラス基板上にディップコーティングした。その後、基板を200℃の加熱炉中において30分間加熱処理を行い、コーティングを硬化させて膜厚3 μmの着色コーティング膜を得た。膜は、均一に着色されており、目視評価ではクラックおよび色ムラは観察されなかった。

得られた膜は耐有機溶媒性試験において、アセトンを含浸させた布で100回以上擦っても変化が無く、また膜と基板との接着性も、剥離したマス目の数は0であった。

実施例2

実施例1と同様にして顔料分散VMSTゾル(I)を作製し、このゾル5 mlに1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.05 gを混合したゾルを、ガラス基板上にディップコーティングし、8Wの低圧水銀ランプ2本を約5 cmの距離から、1時間照射した後、200℃で30分間加熱を行い、膜厚約3 μm

の着色コーティング膜を得た。得られた膜について、実施例1と同様に、耐有機溶媒性、および膜と基板との接着性を評価した。

得られた膜は、耐有機溶媒性試験において、アセトンを含浸させた布で100回以上擦っても変化が無く、また膜と基板との接着性も、剥離したマス目の数は0であった。

実施例3

ビニルエトキシシラン320gおよびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン420gを540gのエタノール中に溶解させた後、0.01mol/l濃度の塩酸水溶液180gを添加し、室温において、1時間加水分解を行って、溶液Dを得た。

次に、テトラメトキシシラン130gに、0.01mol/l濃度の塩酸水溶液30gを添加し、室温で1時間加水分解させて、溶液Eを得た。

さらに、チタンテトライソプロポキシド160gと2-プロパノール130gを混合して溶液Fを得た。

上記の溶液DおよびEを混合し、5分間経過した後、溶液Fを滴下した。全量を滴下終了後、48時間攪拌を行い、ゾルを得た。これをVMSTゾル(II)と呼ぶ。

このVMSTゾル(II)20重量部に対して、スレンブルー顔料3重量部、Antigel1重量部、および1-ブタノール76重量部を添加し、サンドミルを用いて分散処理を行い、顔料分散VMST(II)ゾルを得た。この顔料分散VMSTゾル(II)は室温において6カ月以上放置しておいたあとでもゲル化または粘度上昇しなかった。

また、VMSTゾル(II)中に容量300mlの炭酸飲料用デュアルコーティングガラスビンWを浸漬してコーティングを行った。コーティング済みのビンに200℃の加熱炉中で加熱して硬化させ、膜厚2μmのガラス質被膜を有する

青色着色コーティングビンXを製造した。

このように製造された着色コーティングが含有する有機成分は、組成から計算すると50重量%に相当し、ガラスビンの厚みが3mm、コーティング膜厚が2 μ mであるときのガラスビン全体に対する有機成分の含有量は200ppmであることがわかった。一方、従来のアクリル樹脂コーティングビン（膜厚10 μ m）では、有機成分の含有量は1000ppmであった。

評価1

製造したビンXの表面被膜には色ムラ、剥離、またはクラックは観察されなかった。また、得られたビンXに対して、前記した試験を行ったところ、得られた結果は以下の通りであった。

表1

試験項目	結果
接着性試験	0/25
耐有機溶媒性試験	>100回
耐光性	<1%
耐水性	<1%
耐熱水性	<1%

この結果より、本発明によるガラスビンXは、接着性および耐有機溶媒性が優れており、堅牢であること、耐光性に優れており、光による着色の変化が極めて少ないこと、耐水性、耐熱水性に優れており、水または熱水に浸漬しても着色剤の流出が少ないこと、がわかる。

実施例4

顔料分散VMSTゾル（II）100重量部に対して、メタクリル酸メチル5重量部、および2-イソブトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.2重量部を

添加し、混合した。このゾル中に容量300mlの炭酸飲料用デュアルコーティングガラスビンに浸漬してコーティングを行った。コーティング済みガラスビンに出力2800W（80W/cm）の水銀ランプを用いて紫外線を3分間照射した後、200℃の加熱炉中で6分間加熱して硬化させ、膜厚約2μmのガラス質被膜を有する着色コーティングビンYを製造した。得られた膜には色ムラ、剥離、またはクラックは観察されなかった。

実施例5

顔料分散VMSTゾル（II）100重量部に対して、Schwegmann社製摩擦低下剤S130を1重量部を添加し、混合した。このゾル中に容量300mlの炭酸飲料用デュアルコーティングガラスビンに浸漬してコーティングを行った。コーティング済みガラスビンに200℃の加熱炉中で加熱して硬化させ、膜厚約2μmのガラス質被膜を有する着色コーティングビンZを製造した。得られた膜には色ムラ、剥離、またはクラックは観察されなかった。

評価2

比較にコーティングを施していない容量300mlの炭酸飲料用ガラスビンWを用いて、ガラスビンX、Y、およびZに対して前記の試験を行った。得られた結果は下記の通りである。

表2

試験項目	ガラスビンX（実施例）				ガラスビンY（実施例）			
シュミレーター								
処理時間	0	1	2	5	0	1	2	5
耐擦り傷性試験	0	0	1	2	0	0	1	2
耐内圧強度試験	42.3	41.3	39.4	41.7	-	-	-	-
耐機械衝撃強度								
試験	13.3	12.2	-	12.7	-	-	-	-

表2 (続き)

試験項目	ガラスビンZ（実施例）				ガラスビンW（比較例）			
シュミレーター								
処理時間	0	1	2	5	0	1	2	5
耐擦り傷性試験	0	0	0	0	0	0	1	2
耐内圧強度試験	-	-	-	-	34.4	30.2	26.2	23.3
耐機械衝撃強度								
試験	-	-	-	-	11.2	10.8	-	8.2

この結果から、以下の通りのがわかる。

<耐擦り傷耐性>

摩擦低下剤を使用したガラスビンZでは、全く傷が発生せず、極めて耐擦り傷耐性が優れている。また、ガラスビンXおよびYはガラスビンW (比較例) と同等の性能を保持しており、特にガラスビンYはガラスビンXよりも硬化時間が短いにも関わらず、ガラスビンXと同等の性能を有している。

<耐内圧強度>

ガラスビンXは、シュミレーター処理時間に関わらず、常にガラスビンWよりも優れた耐内圧強度を有している。また、ガラスビンWはシュミレーター処理時間が長くなると耐内圧強度が低下したが、ガラスビンXはシュミレーター処理時間が長くなっても統計的なばらつきの範囲内で一定であった。

<耐機械衝撃強度>

ガラスビンXは、シュミレーター処理時間に関わらず、常にガラスビンWよりも優れた耐機械衝撃強度を有している。また、ガラスビンWはシュミレーター処理時間が長くなると耐機械衝撃強度が低下したが、ガラスビンXはシュミレーター処理時間が長くなっても統計的なばらつきの範囲内で一定であった。

実施例 6

顔料分散VMSTゾル（II）中に容量500mlのポリエチレンテレフタレート（以下PETという）製ビンに浸漬して、容器の外側にコーティングを行った。コーティング済みビンを70℃の恒温器中で硬化させ、膜厚約2μmのガラス質被膜を有する着色コーティングビンを製造した。

得られたコーティング済のPET製ビンと、コーティングを施していないPET製ビンの酸素透過量を測定した。コーティングしていないPET製ビンの酸素透過量は0.27であったのに対して、コーティング済みPET製ビンの酸素透過量は0.22であった。このことから、ガラス質被膜のコーティングによりガスバリア性が約20%向上したことがわかる。

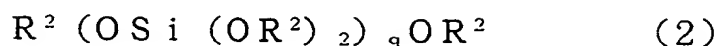
また、コーティング済みのPET製ビンを室温の水酸化ナトリウム水溶液（3%）に浸漬したところ、5分以内で全面の被膜が剥離した。

実施例 7

VMSTゾル（II）300gに対して、エタノール300gを添加し、混合した。このコーティング液中に容量300mlの炭酸飲料用デュアルコーティングガラスビンに浸漬して容器の外側にコーティングを行った。ガラスビンをコーティング液から引き上げた直後に、ビンを回転させ、それにドライヤーを用いて乾燥空気を吹き付けた。その後、コーティング済みガラスビンを200℃の電気炉中に10分間放置して硬化させた。得られたガラスビンは、全体に半透明のフロスト調の外観を呈しており、剥離、クラック、およびその他の欠陥は観察されなかった。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなることを特徴とするガラス質被膜を形成するコーティング剤。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

p は1～3の整数であり、

q は1～10の整数であり、

M は3価または4価の金属イオンであり、

r は M の価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なってもよい。

2. 各化合物を下記の割合で含んでなる、請求項1に記載のコーティング剤。
化合物(1) 40～80モル%、
化合物(2) 10～30モル%、
化合物(3) 10～50モル%

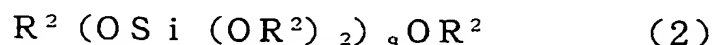
3. 重合開始剤をさらに含んでなる、請求項1または2に記載のコーティング剤。

4. 有機顔料、分散剤、および溶媒をさらに含んでなる、請求項1～3のいずれか1項に記載のコーティング剤。

5. R^1 が、不飽和二重結合を有する有機基である、請求項1～4のいずれか1項に記載のコーティング剤。

6. R^1 が、ビニル基、または γ -メタクリロキシプロピル基であり、 R^2 がメチル基またはエチル基であり、 R^3 がエチル基、メチル基、イソプロピル基、またはブチル基であり、MがTi、Zr、またはAlである、請求項1～5のいずれか1項に記載のコーティング剤。

7. 下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなるコーティング剤を基材にコーティングしたあと、光照射および(または)加熱処理することを中心とするガラス質被膜のコーティング方法。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

pは1～3の整数であり、

qは1～10の整数であり、

Mは3価または4価の金属イオンであり、

rはMの価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なってもよい。

8. 基材が、ガラスからなるものである、請求項7に記載の方法。

9. 基材が、プラスチックからなるものである、請求項7に記載の方法。

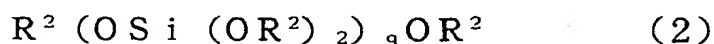
10. 加熱温度が60～300℃である、請求項7～9のいずれか1項に記載

載の方法。

11. コーティング剤をコーティングした後、コーティング層に含有される溶媒を除去して、コーティング層に相分離を生じさせることによってフロスト調の外観に加工し、その後に光照射および（または）加熱処理する、請求項7～10のいずれか1項に記載の方法。。

12. コーティング剤をコーティングした後、空気を吹き付けることで溶媒を除去する、請求項11に記載の方法。

13. 基材であるビンに下記一般式（1）～（3）で表される化合物を含んでなるコーティング剤をコーティングしたあと、光照射および（または）加熱処理することにより製造されたことを特徴とするコーティング済みビン。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

p は1～3の整数であり、

q は1～10の整数であり、

M は3価または4価の金属イオンであり、

r は M の価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なっているもよい。

14. 基材が、ガラスビンである、請求項13に記載のコーティング済みビン。

15. 基材が、プラスチックビンである、請求項13に記載のコーティング

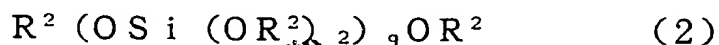
済ビン。

16. コーティング剤をコーティングした後、コーティング層に含有される溶媒を除去して、コーティング層に相分離を生じさせることによってフロスト調の外観に加工し、その後に光照射および（または）加熱処理することにより製造されたことを特徴とする、請求項13～15のいずれか1項に記載のコーティング済ビン。

17. コーティング剤をコーティングした後、空気を吹き付けることで溶媒を除去した、請求項16に記載のコーティング済ビン。

18. 下記の各装置を具備してなることを特徴とする、ガラス質被膜コーティング装置。

(a) 下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなるガラス質被膜を形成するコーティング剤を基材に塗布するコーティング剤塗布装置、



(式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

pは1～3の整数であり、

qは1～10の整数であり、

Mは3価または4価の金属イオンであり、

rはMの価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なっているもよい。）、

および

(b) 基材上に塗布されたコーティング剤に光照射し、および（または）コーティング剤を加熱するコーティング硬化装置。

19. コーティング剤塗布装置が、コーティング剤の塗布をディップ塗布により行うものである、請求項18に記載のガラス質被膜コーティング装置。

20. コーティング硬化装置が、光照射装置、および加熱装置の両方からなるものである、請求項18または19に記載のガラス質被膜コーティング装置。

21. ガラス質被膜コーティング装置が、搬送コンベヤーを具備してなり、この搬送コンベヤーに取り付けられた基材が、順次下記の処理をされる請求項18～20のいずれか1項に記載のガラス質被膜コーティング装置。

(i) コーティング剤塗布装置において、ディップ塗布によりコーティング剤を塗布され、

(i i) 光照射装置において紫外線を照射され、

(i i i) 加熱装置において60～300℃に加熱される。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1 / 5

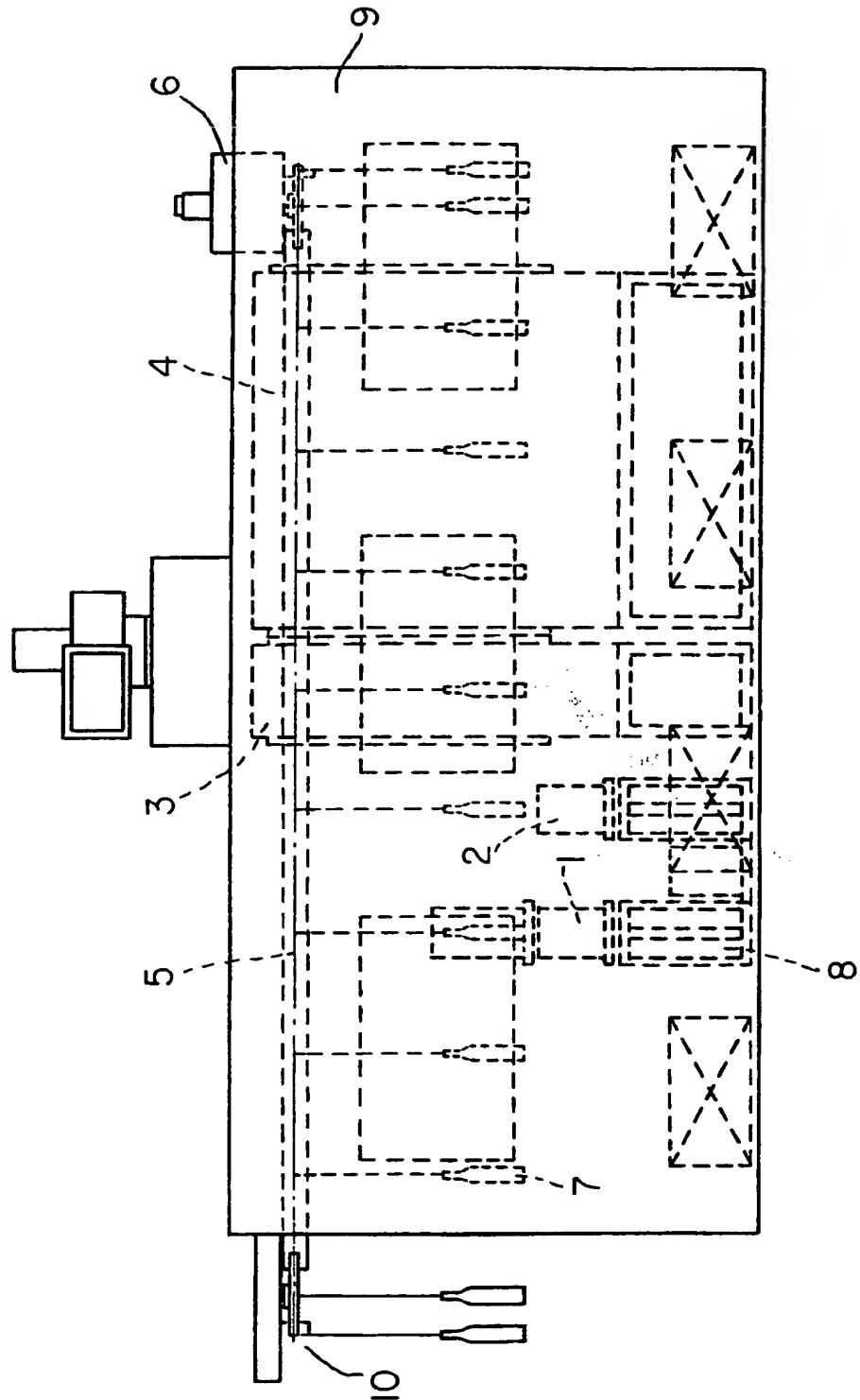


FIG. 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 5

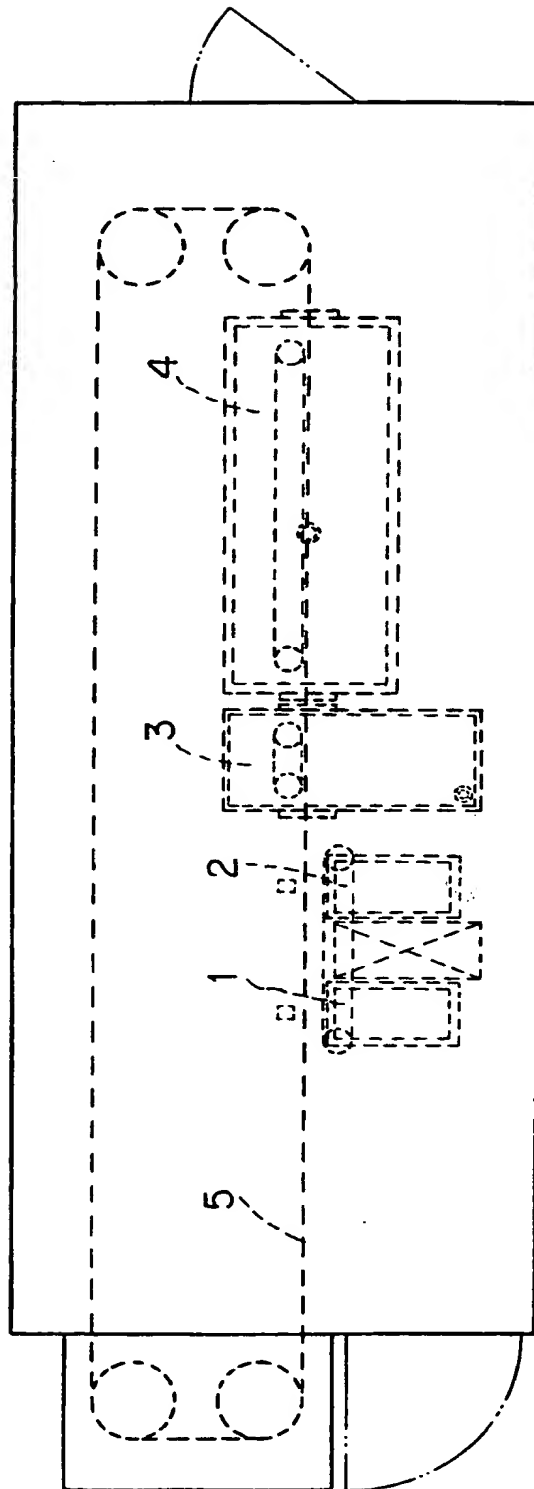


FIG. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3/5

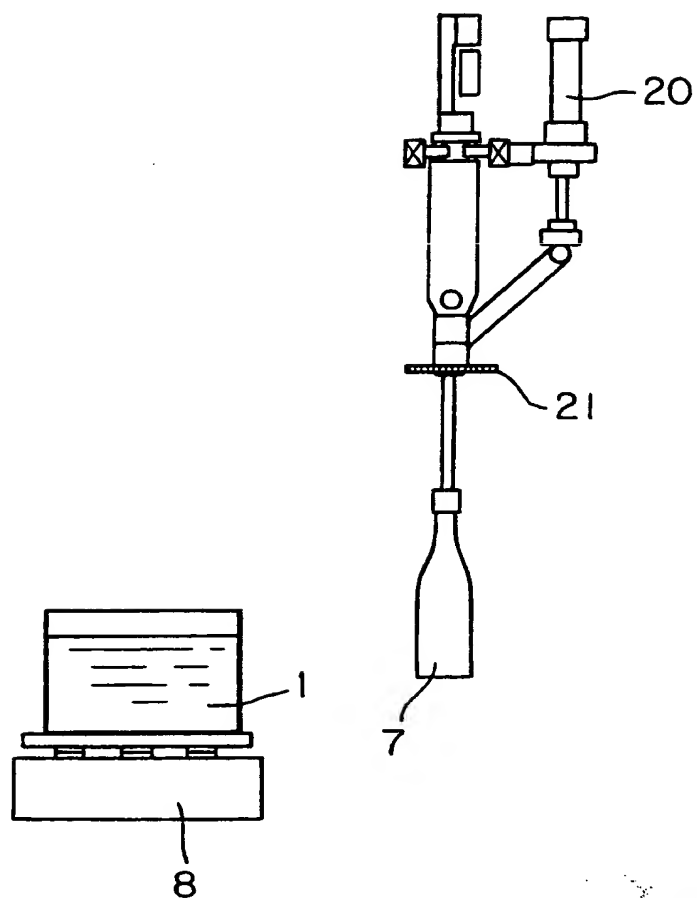


FIG. 3A

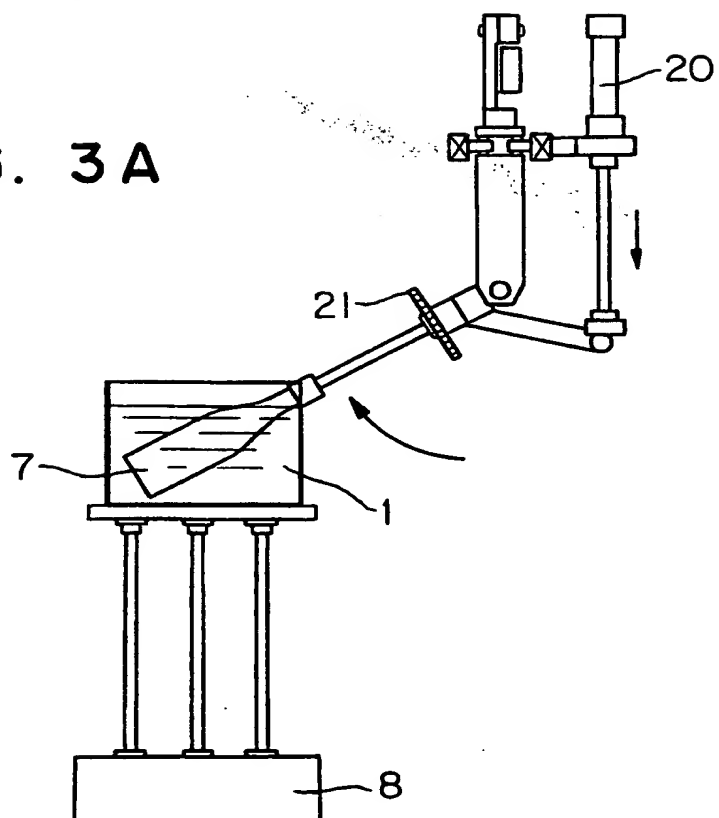
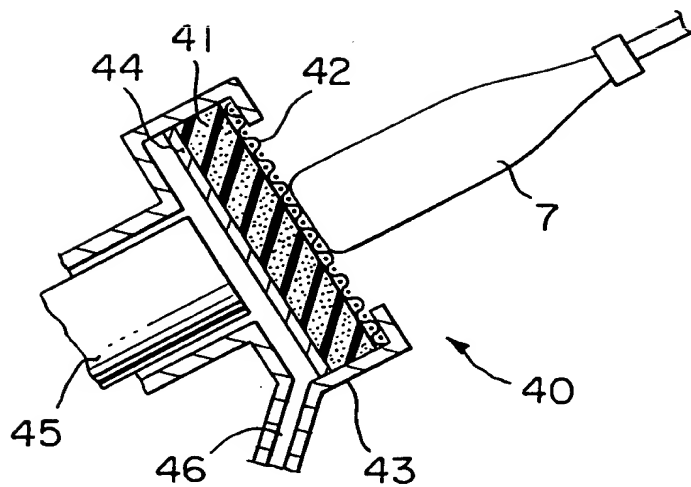
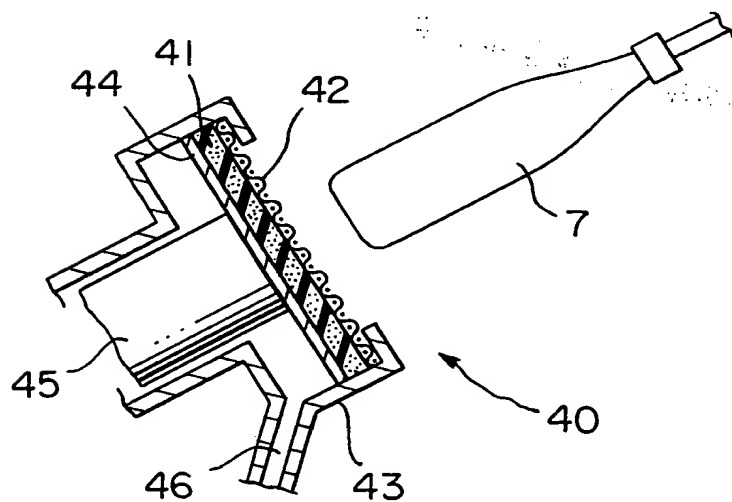


FIG. 3B

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4 / 5

**FIG. 4 A****FIG. 4 B**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5 / 5

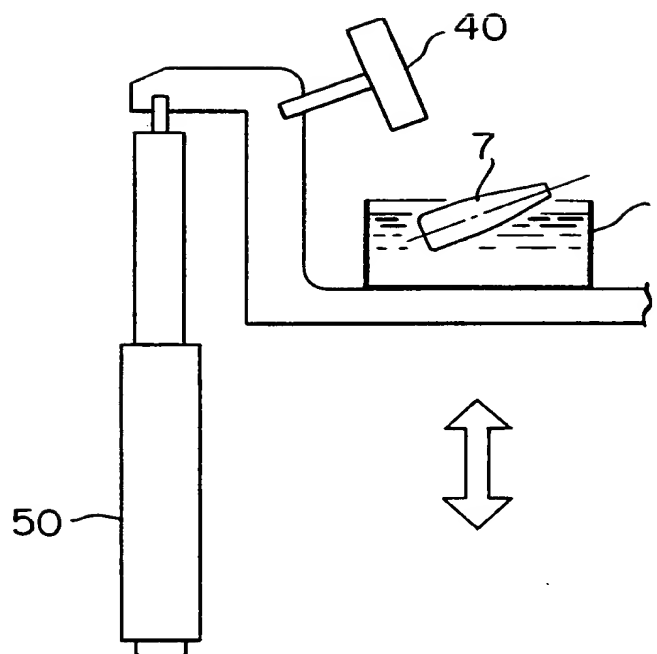


FIG. 5A

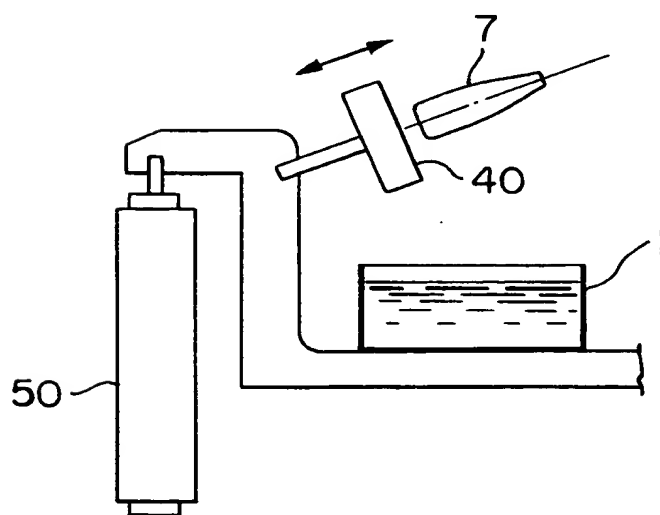


FIG. 5B

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C09D183/07, 183/02, C03C17/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C09D183/07, 183/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-242432, A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), September 2, 1994 (02. 09. 94), Claims (Family: none)	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
May 8, 1998 (08. 05. 98)

Date of mailing of the international search report
May 19, 1998 (19. 05. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o C09D183/07, 183/02, C03C17/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o C09D183/07, 183/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-242432, A (日産化学工業株式会社) 2. 9月. 1994 (02. 09. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-21

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 05. 98

国際調査報告の発送日

1905.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮坂 初男

4 J

7729

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

THIS PAGE BLANK (USPTO)